Ueber

einseitig trimethylirte Benzophenone.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der

philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Freiburg i. B.

von

August Markstahler

aus Karlsruhe i. B.

Karlsruhe.

Druck der G. Braun'schen Hofbuchdruckerei.

1886.

Seiner

lieben Mutter

in dankbarer Verehrung gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0027

Bis jetzt ist es noch nicht gelungen, für die Darstellung der Homologen des Anthracens eine Methode aufzufinden, welche genügende Resultate ergeben hat.

Im Steinkohlentheer glauben Japp und Schultz[1]) Methylanthracen nachgewiesen zu haben.

Auch aus Dimethylphenylmethan und Dimethylphenylaethan haben Weiler[2]) und Fischer[3]) ein Methylanthracen erhalten.

Ferner aus der zwischen 320° und 360° C. siedenden Fraction des Terpentinöltheers, welchen Schultz[4]) dadurch darstellte, dass er Terpentinöl durch glühende Röhren leitete, hat er Methylanthracen erhalten.

Im grossen Ganzen liefern diese Reactionen jedoch nicht genügende Ausbeuten und sind ausserdem auch aus dem Grund nicht zur Darstellung der genannten Verbindungen geeignet, weil die Stellung der Methylgruppen in ihnen nicht zu ersehen ist, und sich somit die Anthracene ihrer Constitution nach nicht genau definiren lassen.

---

[1]) Berl. Ber. X, p. 1049.
[2]) Berl. Ber. VII, p. 1185.
[3]) Berl. Ber. VII, p. 1195.
[4]) Berl. Ber. X, p. 117.

Es war desshalb angebracht, nach Synthesen für die alkylirten Anthracene zu suchen.

Ador und Rilliet[1]) haben nun aus o-Tolylphenylketon durch achttägiges Erhitzen Anthracen, Behr und Dorp[2]) durch Leiten der Dämpfe dieses Ketons über glühendes Bleioxyd Anthrachinon erhalten.

Diese Methoden schienen geeignet, Alkylanthracene darzustellen, da sich das entstehende Anthracen seiner Konstitution nach genau verfolgen und ableiten lässt.

Eine Bestätigung dieser Ansicht schien sich aus den Erfolgen, die Elbs und Larsen[3]) mit dem p-Xylylphenylketon nach der von Ador und Rilliet angegebenen Methode erzielten, zu ergeben.

Es lag desshalb die Annahme nahe, dass immer, wenn in substituirten Benzophenonen eine Methylgruppe in Orthostellung zur Ketonbindung steht, eine Anthracencondensation durch Wasserabspaltung eintreten werde, dass also damit eine allgemeine Methode zur Darstellung von homologen Anthracenen vorläge.

Herr Prof. Dr. Claus veranlasste mich, in diesem Sinn zu untersuchen, ob auch aus dem Mesitylphenylketon das entsprechende, einseitig dimethylirte Anthracen erhalten werden könne.

---

[1]) Berl. Ber. XII, p. 2301.
[2]) Berl. Ber. VI, p. 754.
[3]) Berl. Ber. XVIII, p. 2847.

Darstellung des Mesitylphenyl-Ketones.

Zu diesem Zweck benützte ich die von Friedel und Craffts aufgefundene Synthese. Nach mehrfachen Vorversuchen stellte sich die folgende als die beste Methode heraus, in Uebereinstimmung mit andern von Herrn Privatdocent Dr. Elbs[1]) im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen.

Molekulare Mengen von Mesitylen (12 gr) und Benzoylchlorid (14 gr) werden gemengt und nach und nach in einen getrockneten Kolben gegeben, in dem sich ebensoviel Aluminimumchlorid, wie das angewendete Benzoylchlorid beträgt (14 gr), und 30 ccm entwässerten Schwefelkohlenstoffs befinden.

Sobald man von dem Gemenge in den Kolben zu dem Aluminimumchlorid zugiesst, entsteht unter gelinder Wärmeerzeugung eine heftige Salzsäureentwicklung: wenn diese nachlässt, so wird eine neue Portion zugegeben, bis nach und nach alles zugesetzt ist.

Schliesslich erwärmt man noch einige Zeit gelinde auf dem Dampfbad, bis keine merkliche Salzsäureentwicklung mehr stattfindet.

Hierauf setzt man nach und nach in kleinen Portionen Wasser zu, um das Aluminimumchlorid zu zersetzen; dann wird mit Wasserdämpfen destillirt, wodurch der Schwefelkohlenstoff, die durch Zersetzung von unangegriffen gebliebenem Benzoylchlorid ent-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Neue Folge. 33, p. 180.

standene Benzoësäure, sowie unverändertes Mesitylen entfernt werden: das entstandene Keton bleibt in Form einer dicken schmierigen Masse zurück.

Zur weiteren Reinigung dieses Rohproductes, welches der Hauptsache nach wohl eine Thonerdeverbindung des Ketones sein dürfte, wird dasselbe mit verdünnter roher Salzsäure übergossen und wiederum mit Wasserdämpfen destillirt. Die Thonerde geht dabei vollständig in Lösung und das Keton scheidet sich als braunes Oel ab. Die darüberstehende Chloraluminimumlösung wird abgegossen und durch eine verdünnte Soda- oder Natronlösung ersetzt, um die letzten noch vorhandenen Spuren von Benzoësäure zu entfernen, und dann wieder mit Wasserdämpfen ersetzt.

Dann giesst man die Natronlösung wiederum ab, nimmt das Roh-Keton in Aether auf, filtrirt die ätherische Lösung und erhitzt den nach dem Eindampfen derselben hinterbliebenen Rückstand noch kurze Zeit auf 130° C., um alles noch anhängende Wasser zu entfernen.

Das so gereinigte Keton wird nun der fractionirten Destillation unterworfen.

Diese Darstellungsmethode ergab durchschnittlich eine Ausbeute von 66 % der aus dem Mesitylen sich berechnenden Menge an reinem Keton.

Das Mesitylphenylketon ist eine dickflüssige gelbliche Flüssigkeit, von schwach aromatischem Geruch, die bei 318°—319° C. (uncorr.) constant und unzersetzt siedet: es ist leicht löslich in Aether, Alcohol, Chloroform und Aceton, unlöslich in Wasser.

Erst nach mehr als halbjährigem Stehen erstarrte es zu einer festen Krystallmasse vom Schmelzpunkt 35° C.; früher konnte ich es trotz Abkühlen auf —20° nicht krystallinisch erhalten.

Die Analyse des Ketones ergab folgende Zahlen:

0,2017 gr Substanz lieferten 0,6317 gr CO_2 = 0,1722 gr C, = 85,41 % C und 0,1295 gr H_2O = 0,0144 gr H = 7,12 % H.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O$:	Gefunden:
85,71 % C	85,41 % C
7,15 % H	7,12 % H

Vor einiger Zeit hat der französische Chemiker Louise[1]) das Mesitylphenylketon dargestellt, indem er auf ein grösseres Quantum Mesitylen (120 gr) ein kleines Quantum Benzoylchlorid (20 gr) und 3—4 gr Aluminimumchlorid einwirken liess. Er wandte also Mesitylen statt Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel an und steigerte die Temperatur bis auf 118° C.

Ich versuchte ebenfalls auf diese Weise das Keton zu erhalten, fand jedoch dabei, dass die Ausbeute bei weitem nicht so gut wird, wie auf die oben beschriebene Methode, da bei der hohen Temperatur das Aluminimumchlorid leicht zersetzend wirkt.

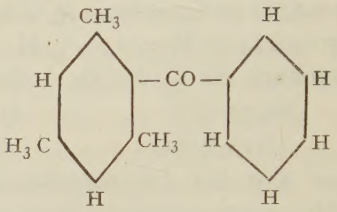
Die Anwendung des Schwefelkohlenstoffes als Verdünnungsmittel bietet demnach die Vortheile: dass beim Erwärmen die Temperatur nicht über 50° C steigen kann, dass ferner die Umsetzung eine viel ruhigere ist, als in einer Kohlenwasserstofflösung, und dass endlich beim späteren Wasserzusatz die verharzende Wirkung des Aluminimumchlorids abgeschwächt wird; und ausserdem darf wohl auch noch der Vorzug der grösseren Billigkeit Erwähnung finden.

Mesitylphenylketon kann nur in einer Modifikation entstehen, da bei der symmetrischen Structur des Mesitylens alle drei Benzolwasserstoffatome gleichwerthig sind, es also gleichgiltig ist, welches von ihnen durch den eintretenden Benzoylrest ersetzt wird:

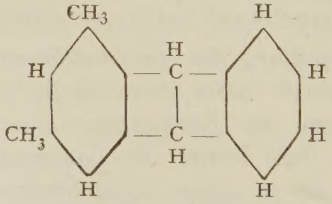
---

[1]) Comptes rendues 1883, p. 499, 1884, p. 151.

daher muss die Constitution des Ketones der folgenden Formel entsprechen:



Wenn die von Ador und Rilliet am Orthotolylphenylketon gemachte Erfahrung sich in den Satz verallgemeinern liesse, dass überhaupt, wenn in aromatischen Ketonen eine Methylgruppe zur Ketonbindung in Orthostellung steht, beim Erhitzen immer durch Wasserabspaltung ein Anthracen gebildet wird, so müsste aus unserem Mesitylphenyl-Keton ein Meta-(α-β)dimethylanthracen entstehen, das folgende Structur besässe:



Meine Erfahrungen haben jedoch gelehrt, dass diese Reaction eine allgemeine nicht ist.

Versuche zur Condensation des Ketones.

2 gr Keton wurden 3 Tage lang im Probirglas auf dem Sandbad im Sieden gehalten.

Nachdem die Masse schwarz und fest geworden

war, wurde sie zerrieben und theils für sich, theils mit Sand gemischt der Sublimation unterworfen: es zeigte sich dabei, dass ein grosser Theil des Ketones verkohlt, der andere unzersetzt geblieben war.

Hierauf wurden 10 gr Keton 6 Tage lang im Sieden gehalten und sodann versucht, von dem ebenfalls entstandenen festen schwarzen Harz einen Theil zu sublimiren, während der übrige Theil mit Alkohol behandelt wurde.

Bei der Sublimation stellte sich heraus, dass dieses Mal keine oder doch nur geringe Spuren von Keton unzersetzt geblieben waren, dass aber wieder kein Anthracen, sondern nur in geringen Mengen Benzoësäure entstanden war.

In Alkohol löste sich unter Zurücklassung von viel Kohle ein Theil des Harzes auf; aus dieser Lösung aber wurde nach dem Verdunsten des Alkohols nur eine schwarze Schmiere erhalten, die bei der Sublimation ebenfalls kein anderes fassbares Product wie Benzoësäure ergab.

Durch directes Erhitzen konnte also ein Anthracen nicht erhalten werden.

Ich versuchte desshalb auf Umwegen zum Ziele zu gelangen.

Zuerst leitete ich die Dämpfe des Ketones durch eine 20 cm lange, mit Bimssteinstücken gefüllte, glühende Röhre. Dabei wurde ein Theil des Ketones verkohlt, der grössere Theil jedoch destillirte unzersetzt durch das Rohr, und eine Veränderung konnte nur insoweit bemerkt werden, als das Destillat nicht mehr klar, sondern milchig getrübt erschien.

Ein greifbares Resultat war also auch hier nicht erhalten worden.

Zu einem weiteren Versuch wurde desshalb eine Röhre von 90 cm Länge genommen; das Resultat war jedoch auch hierbei kein besseres.

Ich sah mich nun genöthigt, wasserentziehende Mittel zu Hilfe zu nehmen, und versuchte zunächst die Anwendung von Phosphorsäureanhydrid.

In einen kleinen Kolben wurden 10 gr Phosphorsäureanhydrid gegeben, dasselbe mit Keton übergossen und anfangs gelinde, später einige Zeit stärker im Oelbad erhitzt; hierauf wurde Wasser zugegeben, um die Phosphorsäure zu entfernen, und die beiden Flüssigkeiten im Scheidetrichter getrennt. Der Erfolg war jedoch ebenfalls negativ, indem ich nur unverändertes Keton wieder gewann.

Zu einem zweiten Versuch wurde Chlorzink als Condensationsmittel verwandt. Der Erfolg war jedoch auch dabei kein besserer, trotzdem auch auf höhere Temperatur erhitzt wurde.

Darauf wurde versucht, durch rauchende Schwefelsäure die Wasserabspaltung zu bewirken.

Zu einem Gemenge von 30 gr krystallisirter und 40 gr gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure wurden 30 gr Keton gegeben und dann eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt.

Das Keton löste sich dabei mit brauner Farbe auf, und als nachher die Reactionsmasse in Wasser gegossen wurde, schied sich eine grosse Menge eines braunen Pulvers ab. Dies wurde abfiltrirt, auf einem Thonteller getrocknet und der Sublimation unterworfen. Es sublimirten schöne weisse Krystalle, die den Schmelzpunkt 120° zeigten, sich leicht in Ammoniak lösten und beim Erhitzen auf dem Platinblech den charakteristischen Geruch der Benzoësäure entwickelten.

Das Filtrat wurde mit kohlensaurem Baryt abgesättigt, vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt und eingedampft. Aus der Lösung krystallisirte ein schön weisses Baryumsalz heraus, das sich nach seinem

Krystallwassergehalt etc. als mesitylensulfonsaurer Baryt herausstellte, dessen Analyse folgende Zahlen ergab:

0,284 gr Substanz verloren 0,065 gr H_2O = 22,88 % H_2O;

0,2982 gr bei 100° getrockneter Substanz ergaben 0,1277 gr Ba SO_4 = 0,074 gr Ba = 25,02 % Ba.

Berechnet für die Formel: $(C_9H_{10}SO_3)_2Ba + 9H_2O$:	Gefunden:
23,24 % H_2O	22,88 % H_2O
Berechnet für die Formel: $(C_9H_{10}O_3)_2Ba$	
25,60 % Ba	25,02 % Ba

Es hat sich also das Keton gespalten, so dass die Sulfongruppe an die Stelle des Benzoylrestes getreten ist.

Der gewünschte Erfolg wurde also auch hier nicht erzielt.

Nun wurde versucht, durch Einleiten von salzsaurem Gas in das Keton die Condensation zu bewirken.

Zu diesem Zweck wurden 5 gr Keton in ein Probirglas gegeben und durch eine feine Glasröhre ein langsamer Strom von getrocknetem Salzsäuregas eingeleitet.

In der Kälte zeigte die Salzsäure gar keine Reaction, dagegen verschmierte das Keton in der Siedhitze vollständig.

Endlich wurde noch versucht, ob etwa über das Ketonchlorid durch Abspaltung von Salzsäure Condensation zu bewirken sei.

Die berechnete Menge Phosphorpentachlorid wurde in einem kleinen Kolben mit dem Keton im Oelbad bis auf 130° C. erhitzt und beständig ein schwacher Kohlensäurestrom durchgeleitet. Zwischen

110° und 120° C. ging Phosphoroxychlorid über, das durch seinen Geruch leicht zu erkennen war; es hatte also wirklich eine Substitution des Ketonsauerstoffes durch Chlor stattgefunden.

Nach beendeter Reaction wurde gleichzeitig mit Wasser und Chloroform versetzt und dann die beiden Flüssigkeitsschichten im Scheidetrichter getrennt. Nach der Verdunstung des Chloroforms blieb wesentlich Keton in verharztem Zustand zurück. Das gebildete Ketonchlorid hatte sich wieder mit dem Wasser umgesetzt, so dass auch hierbei eine Condensation nicht gelungen war.

Bei einem zweiten Versuch wurde nicht mit Wasser und Chloroform ausgezogen, sondern durch Destillation der Masse das Chlorid zu erhalten versucht. Bei stärkerem Erhitzen trat jedoch Salzsäure in grosser Masse auf und die Masse verharzte vollständig.

Die sämmtlichen Condensationsversuche waren also resultatlos, und man wird darnach wohl zu dem Schluss kommen müssen, dass die gewünschte Condensation überhaupt nicht zu erreichen sein dürfte.

Reduction des Mesitylphenylketons.

Für die Reduction der Ketone zu secundären Alkoholen gibt es verschiedene Wege: Natriumamalgam ist bei grösseren Mengen theuer und unbequem; dagegen liefert die von Zagummeny[1]) an-

[1]) Ann. Chem. und Pharm. 184, p. 174.

gegebene Vorschrift nach Erfahrungen im hiesigen Laboratorium gute Ausbeuten. Zagummeny verwendet Zinkstaub und Kalilauge in alkoholischer Lösung; Elbs[1]) hat darüber nähere Angaben gemacht, nach welchen gearbeitet wurde.

In einen geräumigen Kolben mit Rückflusskühler werden Zinkstaub und die alkoholische Lösung des Ketons gegeben, sodann eine ganz concentrirte Kalilauge zugesetzt und diese Mischung einige Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann noch auf dem Dampfbade einige Zeit erwärmt.

Nach beendeter Reaction wird die alkoholische Lösung abfiltrirt und der Rückstand noch einige Male mit heissem und kaltem Alkohol ausgezogen.

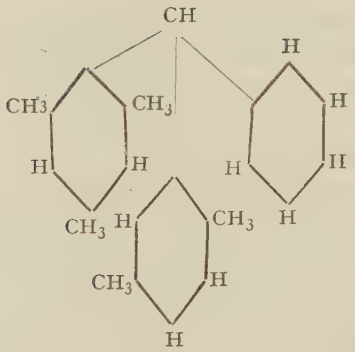
In die alkoholische Lösung wird Kohlensäure eingeleitet, um das gebildete Zinkoxydkalium zu zersetzen, und der entstandene Niederschlag mit Aether ausgewaschen, um allen Alkohol zu entfernen.

Die alkoholisch-ätherische Lösung wird dann abdestillirt und das zurückbleibende Carbinol der Destillation unterworfen.

Es ist ein hellgelblich gefärbtes, dickflüssigs Oel vom constanten Siedepunkt 330° C. (uncor.); es besitzt einen dem des Ketons ähnlichen Geruch und ist auch jetzt noch, nach 9 Monate langem Stehen, nicht erstarrt.

Aus diesem secundären Alkohol der Formel $C_6H_2(CH_3)_3-C\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}C_6H_5$ wurde nach der bekannten Methode mit Paraxylol durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd das 5fach methylirte Triphenylmethan der folgenden Structur:

[1]) Journ. f. pr. Ch. Neue Folge. 33, p. 180.



dargestellt.

Hierzu wurden 10 gr Alkohol, 10 gr Paraxylol mit 10 gr Phosphorsäureanhydrid im Oelbad auf den Siedepunkt des Paraxylols 137° C. erhitzt und einige Zeit auf dieser Temperatur erhalten. Dann wurde Wasser zugegeben, um die Phosphorsäure zu lösen, und das ganze Gemenge mit Aether ausgeschüttelt.

Nach der Verdunstung des Aethers hinterblieb ein braunes Oel, welches bei der Destillation zuerst etwas noch unverändertes Paraxylol übergehen liess, dann aber unter Steigen der Temperatur über 300° C. das Paraxylylmesitylphenylmethan als eine dicke Flüssigkeit lieferte, die bis jetzt noch nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Auch in Schiessröhren eingeschmolzen und mehrere Stunden auf 140°—150° erhitzt lieferten dieselben Mengenverhältnisse kein anderes Resultat.

Mesitylphenylketonsulfonsäure.

Nach den gemachten Erfahrungen über die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Keton mussten

bei dem Versuche, die Ketonsulfonsäure darzustellen, mehrere Vorsichtsmassregeln angewendet werden. Die conc. Schwefelsäure wurde nicht mit rauchender gemischt und das Keton nach und nach beigegeben; bei geringer Erwärmung auf dem Wasserbade löste sich das Keton auf und beim Eingiessen der Schwefelsäure in Wasser trat Wiederausscheidung nicht ein: die Sulfoniruug war also gelungen.

Die wässerige Lösung wurde mit Baryumcarbonat neutralisirt und, nachdem vom abgeschiedenen Baryumsulfat abfiltrirt war, eingedampft; doch war das Barytsalz nicht krystallisirt zu erhalten, da es so leicht löslich ist, dass bis zur Trockne eingedampft werden muss, um es in fester Form zu erhalten. Es bildet dann eine gelatinöse hygroscopische Masse, die bei der Analyse des gut getrockneten Präparates sich als das Baryumsalz einer Monosulfonsäure des Ketones herausstellte:

1,1119 gr Substanz ergaben 0,3503 gr $BaSO_4$ = 0,206 gr Ba = 18,52 % Ba

Berechnet für $(C_{16}H_{15}OSO_3)_2Ba$: 18,44 % Ba — Gefunden: 18,52 % Ba.

Bei diesem Versuche kam es zunächst hauptsächlich darauf an, zu sehen, ob das Keton überhaupt sulfonirbar ist; nachdem das mit diesem Versuch constatirt ist, bleibt die eingehendere Untersuchung der Sulfonsäure vorbehalten.

Phenylhydrazinderivat.

Emil Fischer[1]) hat das Phenylhydrazin als ein allgemeines Reagens auf Aldehyde und Ketone nach-

[1]) Berl. Ber. XVII, p. 576.

gewiesen, und damit meistens schön krystallisirte Verbindungen der Ketone erhalten.

Da ich, wie erwähnt, lange Zeit das Keton nicht in krystallisirter Form erhalten konnte, so hoffte ich ein krystallisirtes Phenylhydrazinderivat zu erhalten, um diese Verbindung zur weiteren Definition des Ketones benützen zu können und stellte nach der Vorschrift Fischer's die Reaction mit Phenylhydrazin an.

Nach dieser Vorschrift wird das Keton mit salzsaurem Phenylhydrazin versetzt und so viel Alkohol zugegeben, bis eine klare Lösung entstanden ist. Diese wird auf dem Wasserbade eine halbe Stunde lang erwärmt und der Alkohol dann bis auf ein geringes Volum verdampft; das vollständige Eintrocknen soll dann im Exsiccator über Schwefelsäure geschehen. Als ich nach dieser Vorschrift mit meinem Keton verfuhr, zeigte das erhaltene braune ölige Produkt wohl anfangs Ansätze von Krystallen, doch als der Alkohol ganz weggedampft war, verharzte das Präparat vollständig, so dass der gewünschte Zweck nicht erreicht wurde.

Einen besseren Erfolg hatte die Darstellung nach einer der von Reisenegger[1]) angegebenen analogen Methode:

Hiernach werden 10 gr Phenylhydrazin und 5 gr Keton in so viel verdünntem Eisessig gelöst, als gerade nothwendig ist, und die Lösung im Wasserbade so lange erwärmt, bis die Essigsäure abgedunstet ist. Das zurückbleibende Product erstarrte durchaus krystallinisch, freilich zu einer intensiv rothgefärbten Masse.

Diese wurde wiederholt mit Aether behandelt, in welchem sich der rothe Farbstoff leicht löst, wäh-

[1]) Berl. Ber. XVI, p. 662.

rend das in Aether schwer lösliche Phenylhydrazinderivat farblos hinterbleibt.

Gut getrocknet zeigt dasselbe den Schmelzpunkt 130° C. (uncorr.).

Nitrirungsversuch.

Aus dem Tolylphenylketon haben Plascuda und Zinke[1]) durch directes Nitriren Mono- und Trinitroketone als krystallisirte Derivate erhalten.

Ich stellte auch diesen Versuch an, zunächst in der Absicht, krystallisirte Nitroverbindungen des Mesitylphenylketons zu erhalten.

2 gr Keton wurden in einem Kolben mit 30 ccm rauchender Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,45 übergossen, der etwa 10 ccm rauchender Schwefelsäure zugesetzt waren: das Keton löste sich unter Erwärmen darin auf.

Nach dem Erkalten hatten sich kleine weisse Krystalle abgesetzt, deren Menge auf Zusatz von Wasser zu der saueren Lösung noch vermehrt wurde.

Beim Behandeln mit Alkohol zeigte sich auch beim Kochen nur ein Theil löslich, und so liess sich das Nitrirungsproduct leicht in zwei verschiedene Substanzen zerlegen:

Der in Alkohol lösliche Theil hat den Schmelzpunkt 188° C.; der in Alkohol unlösliche Theil dagegen, der beim Erkalten der heissen alkoholischen Lösung in schönen farblosen Krystallnadeln ausfällt, schmilzt bei 145° C. (uncorr.).

---

[1]) Berl. Ber. VII, p. 983.

Die Analyse des ersten Productes lieferte folgendes Resultat:

0,2267 gr Substanz ergaben bei 741,5 mm Druck und 21,5° C. 24,5 ccm = 0,0275 gr N, was 12,1 % N entspricht.

Diese Zahlen führen zur Formel eines Trinitroderivates des Mesitylphenylketons, für welches sich der Stickstoffgehalt berechnet zu:

11,7 % N.

Die Analyse des zweiten Productes ergab folgende Zahlen:

0,1035 gr Substanz lieferte bei 741 mm Druck und 20° C. 10,2 ccm = 0,0116 gr N, also 11,3 % N.

Beide Verbindungen besitzen also denselben Stickstoffgehalt und sind demnach Trinitroderivate.

Von der Formel $C_{19} H_4 (\overset{1.\,3.\,5.}{CH_3})_3 O(NO_2)_3$ sind 13 Isomere möglich, doch lässt sich annehmen, dass beide entstandenen Producte zwei ihrer Nitrogruppen im Mesitylrest und nur eine im Phenylrest besitzen, da aus Benzoësäure durch directes Nitriren immer nur Mononitrosäuren entstehen, während das Mesitylen durch Salpeterschwefelsäure höher nitrirt wird.

Oxydationsversuche.

Die Oxydationsversuche wurden in sehr verschiedener Weise ausgeführt, jedoch war das Resultat derselben, wenn die Oxydation überhaupt gelang, immer dasselbe.

In einen Kolben wurden 10 gr Keton gegeben und 100 ccm einer kalt gesättigten Lösung (44 gr im Liter)

von Kaliumpermanganat zugesetzt und im Wasserbad erwärmt. Nach längerem Stehen war die Lösung entfärbt, worauf die Lösung vom abgeschiedenen Braunstein abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt wurde. Nach dem Verdunsten des Aether blieb ein Pulver zurück, das den Schmelzpunkt 330° C. zeigte.

Mit dem abgeschiedenen Braunstein war noch viel unverändertes Keton gemengt: der ganze Rückstand wurde daher wieder in den Kolben zurückgespült und von neuem mit 100 ccm Permanganatlösung versetzt.

Nach der Entfärbung dieser zweiten Zugabe wurde wie das erste Mal verfahren und dies Verfahren wurde so oft wiederholt, bis alles Keton oxydirt war, was mehrere Wochen in Anspruch nahm.

Im Ganzen waren 900 ccm Kaliumpermanganatlösung erforderlich gewesen, was 40 gr Permanganat entspricht.

Zur Oxydation einer Methylgruppe des Ketones sind 3 Atome Sauerstoff = 1 Molekül Permanganat nothwendig: für 10 gr Keton würden also zur Bildung einer Carboxylgruppe 14,1 gr. Permanganat erforderlich sein, da aber 40 gr also beinahe das Dreifache der für die Oxydation einer Methylgruppe nothwendigen Menge verbraucht wurden, so folgt daraus, dass ein Gemenge von zweibasischen und dreibasischen Säuren entstanden ist.

Diese Schlussfolgerung ist, wie sich später herausstellte (die Versuche sind weiter unten angeführt), vollkommen richtig.

Danach lässt sich also mit Permanganat eine glatte Oxydation erzielen, da diese aber einen sehr langsamen Verlauf nimmt, so schien es wünschenswerth, auch andere Oxydationsmittel zu versuchen.

Ich wählte zunächst hierzu das zuerst von Claus eingeführte Oxydationsmittel: verdünnte Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,1. Kochen mit diesem Reagens im offenen Gefäss machte sich jedoch schlecht, weil trotz der angewendeten Vorsichtsmassregeln ein heftiges Stossen der Flüssigkeit stattfindet, so dass das aufschwimmende Keton leicht aus dem Kolben herausgeschleudert wird.

Desshalb wurde die Oxydation in geschlossenen Röhren vorgenommen, und zwar wurden je 1,5 gr Keton mit 20 ccm der Salpetersäure in eine Röhre gegeben und diese im Explosionsofen auf 200° C. erhitzt.

Der Erfolg übertraf meine Erwartungen, indem ich aus 1,5 gr Keton 1,6 gr einer gelblichen Säure erhielt, die ebenfalls den Schmelzpunkt 330° C. zeigte.

Nun wurde ein grösseres Quantum der Säure dargestellt.

Die Trennung der wahrscheinlich entstandenen zwei Säuren wurde zuerst durch Combination von fractionirtem Lösen mit fractionirtem Krystallisiren versucht:

Das rohe Oxydationsproduct wurde mit einer ungenügenden Menge heissen Wassers behandelt: der dabei ungelöst bleibende Rückstand war von schön weisser Farbe, zeigte den Schmelzpunkt 330° C., ging aber beim Behandeln mit neuen Mengen heissen Wassers nach und nach ebenfalls in Lösung: beim Erkalten dieser Lösungen schied sich dann eine Säure in mikroskopischen Krystallen ab, deren Schmelzpunkt sich zu 343° C. stellte.

Das beim ersten Lösen erhaltene Filtrat schied nach dem Erkalten eine schwach gelblich gefärbte Säure ab, die den alten Schmelzpunkt 330° C. beibehielt.

Die von dieser ersten Krystallisation abfiltrirte Mutterlauge wurde weiter eingedampft, wobei sich

der Rest der Säure auch wieder mit dem Schmelzpunkt 330° C. absetzte.

Hervorzuheben ist, dass beim Erhitzen sämmtlicher Fractionen bei etwa 300° C. eine Bräunung eintritt und dass beim Schmelzen eine vollständige Zersetzung stattfindet, dass ferner keines dieser Oxydationsproducte sublimirbar ist.

Ich stellte nun die Silbersalze der zwei verschieden schmelzenden Fractionen dar, und zwar so, dass auch wieder fractionirt gefällt wurde.

Die erste Fraction der bei 343° schmelzenden Säure ergab folgende Zahlen:

0,3277 gr Substanz lieferten 0,1737 gr Ag = 53,05 % Ag.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16} H_7 O_7 Ag_3$
53,05 % Ag.	51,2 %

Die Analyse ergab also mehr Silber als das Salz der 3-basischen Säure enthält, und diess lässt sich darauf zurückführen, dass das Salz sehr lichtempfindlich ist und sich rasch schon in Lösung färbt, dass also Silberoxyd beigemengt ist.

Die weiteren Fällungen ergaben Zahlen, die auf Gemenge von den Silbersalzen zweibasischer und dreibasischer Säure stimmen.

0,1127 gr Substanz lieferte 0,0538 gr Ag. = 47,73 %

Berechnet für Silbersalz	Gefunden
der 3basischen Säure 51,2 % Ag	47,73 %
der 2basischen Säure 43,37 %	

Die Analyse des Magnesiasalzes, das trotz mehrfacher Versuche nicht krystallisirt erhalten werden konnte, lieferte folgende Resultate:

0,70 gr Substanz ergaben 0,1222 gr Mg O = 10,68 % Mg.

Berechnet für $(C_{16} H_7 O_7)_2 Mg_3$:	Gefunden:
11,4 %	10,68 %

Die übrigen Salze, wie Kupfer-, Blei- und Eisen-Salz, waren alle nicht rein zu erhalten.

Die bei 330° C. schmelzende Säure wurde ebenfalls mit Silbernitrat fractionirt gefällt. Die erste Fraction lieferte Gemenge von Silbersalzen zwei- und dreibasischer Säuren. Die zweite Fraction lieferte dagegen das Silbersalz der Benzoyluvitinsäure, dessen Analyse folgende Zahlen ergab:

0,151 gr Salz lieferte 0,0655 gr Ag = 43,38 % Ag;

Berechnet für die Formel:

$Ag_2 (C_{16} H_{10} O_5)$

Ag = 43,37.

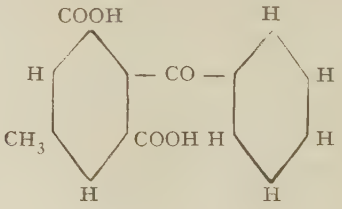
Dieses Silbersalz wurde mit Salzsäure gekocht, die Lösung vom Chlorsilber abfiltrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess eine weisse, krystallinische Masse, welche beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser die Benzoyluvitinsäure in feinen weissen Nädelchen lieferte.

Die Säure schmilzt bei 245° C. (uncorr.), ohne sich zu zersetzen. Ihre Verbrennung ergab folgende Resultate:

0,2055 gr Substanz ergaben 0,5080 gr CO_2 = 0,385 gr C = 67,41 % C und 0,0880 gr H_2O = 0,0097 gr H = 4,75 % H.

Berechnet für $C_{16} H_{12} O_5$	Gefunden:
67,6 % C.	67,41 %
4,22 % H.	4,75 %

Der entstandenen Benzoyluvitinsäure glaube ich folgende Constitution zuschreiben zu dürfen:



da anzunehmen ist, dass die beiden in Orthostellung zur Ketonbindung stehenden Methylgruppen gleichmässig von der Salpetersäure angegriffen worden sind. Es würden dementsprechend die in Orthostellung zur Ketonbindung befindlichen Methylgruppen oxydationsfähiger sein, wie die in Parastellung stehenden.

Die Constitution der Säure kann der symmetrischen Structur des Mesitylens wegen durch Spaltung nicht nachgewiesen werden.

Die Verbrennungen der zwei ursprünglichen, verschieden schmelzenden Säuren ergaben Zahlen, die auf Gemenge von zweibasischen und dreibasischen Säuren stimmen.

0,1397 gr Substanz ergaben bei der Verbrennung 0,3217 gr CO_2 = 0,0877 gr C. = 62,77 %

Berechnet für:	Gefunden:
3bas. Säure 59,25 % C	62,77 %
2bas. Säure 67,60 % C	

Bei der Oxydation mit Chromsäure arbeitete ich zunächst in Eisessiglösung mit berechneten Mengen, um Benzoyltrimesinsäure allein zu erhalten: In der Kälte trat gar keine Reaction ein; beim Erwärmen jedoch wurde die Einwirkung so heftig, dass ein Theil des Ketons vollständig zu Kohlensäure verbrannt wurde, während der übrige Theil des Ketons unverändert zurückblieb.

Mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure ging die Reaction in der Kälte ebenfalls nicht, wurde aber beim Erwärmen so heftig, dass die

Flüssigkeit aus dem Kolben herausgeschleudert wurde; das Resultat war ebenfalls Kohlensäure und unverändertes Keton.

Von gutem Erfolg war also nur die Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, wobei aber gegen die sonstigen Erfahrungen gleich die mehrbasischen Säuren entstanden, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass die Methylgruppen, welche Orthostellung und Parastellung zur Ketonbindung einnehmen, oxydationsfähiger sind, wie sich aus den im hiesigen Laboratorium begonnenen Arbeiten über die Oxydation der gemischten Ketone zu α-Ketonsäuren herausstellt.

Ich glaube dies auch daraus schliessen zu dürfen, dass es mir nicht gelang, das Keton selbst bei mehrmonatlichem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in Benzoylmesitylensäure überzuführen, sondern dass auch bei diesem Versuch neben unverändertem Keton nur das bei 330° C. schmelzende Gemisch der beiden mehrbasischen Säuren erhalten wurde.

In verschiedenen Fällen hat es sich gezeigt, dass nach Bromiren der Seitenkette die Oxydation derselben leichter vor sich geht.

In diesem Sinne wurde in das im Oelbade auf 150° C. erhitzte Keton ein Atom Brom eingeführt: das erhaltene Bromproduct konnte krystallisirt nicht erhalten werden, es bildete vielmehr eine braune zähflüssige Masse, und diese wurde nun direct mit der zur Bildung einer einbasischen Säure nöthigen Menge Kaliumpermanganat im Wasserbad behandelt. Allein auch unter diesen Umständen erfolgte voll-

ständige Verbrennung eines Theiles des gebromten Ketones, während der andere Theil unverändert hinterblieb.

Bei der Verbrennung der Benzoyltrimesinsäure hatte ich die Beobachtung gemacht, dass sich dieselbe zu einem Anthrachinonderivat condensiren lässt, da vor dem im Anfang der Elementaranalyse nur durch die strahlende Wärme erhitzten Schiffchen gelbe Nadeln ansublimirt waren, die bei stärkerem Erhitzen erst verschwanden.

Ich habe desshalb ein Gramm des rohen Oxydationsproductes in einer, wie bei der Condensation des Ketones, mit Bimssteinstücken gefüllten Röhre erhitzt und bekam eine kleine Menge eines gelben Körpers, der den Schmelzpunkt 175° C. besass, während der Haupttheil verkohlte.

Doch glaube ich annehmen zu können, dass sich diese Methode zur Darstellung der Antrachinonderivate nicht eignet.

Als Resultat dieses Theiles meiner Arbeit, über das einseitig-symmetrische Trimethylbenzophenon ergibt sich kurz zusammengefasst Folgendes:

1. aus dem Mesitylphenylketon lässt sich durch Condensation ein entsprechendes Dimethylanthracen nicht erhalten;
2. das Keton wird durch rauchende Schwefelsäure gespalten, unter Bildung von Mesitylensulfonsäure und Benzoësäure;

3. beim Nitriren entstehen direct 2 isomere Trinitroketone;
4. das Phenylhydrazinderivat kann leicht krystallisirt erhalten werden;
5. bei der Oxydation unter den verschiedensten Versuchsbedingungen konnte eine einbasische Säure nicht erhalten werden, vielmehr entsteht der Hauptsache nach nur die 3basische Säure neben geringen Mengen 2basischer Säure.

Nachdem die Condensationsversuche mit Mesitylphenylketon, wie im Vorstehenden beschrieben, ein negatives Resultat ergeben hatten, war es von Wichtigkeit, zu erfahren, ob die Ursache hierfür etwa darin zu suchen sei, dass 2 Methylgruppen in Orthostellung zur Ketonbindung stehen, oder ob dieselbe allgemein in der Anhäufung mehrerer Seitenketten im Benzolkern bestehe.

Ich stellte desshalb aus Pseudocumol und Benzoylchlorid nach der früher beschriebenen Methode Pseudocumylphenylketon dar.

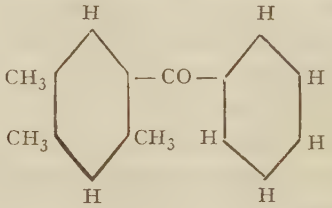
Durch Einführen des Benzoylrestes in das Pseudocumol ist theoretisch die Entstehung von drei Isomeren vorauszusehen, von denen nur zwei, wenn die Diorthostellung im Mesitylketon für das Nichteintreten der Condensation das ausschlaggebende Moment ist, ein Anthracen liefern würden, während das dritte kein Anthracen liefern dürfte.

Ich erhielt der Hauptsache nach nur ein einziges bei 328—329° (uncorr.) constant siedendes gelbes, dem Mesitylphenylketon ähnlich riechendes Oel, welches bis jetzt krystallisirt nicht erhalten werden konnte.

Aus den schon mehrfach erwähnten Arbeiten, die in letzter Zeit im hiesigen Laboratorium über gemischte Ketone ausgeführt sind, lässt sich ableiten, dass die Ketonbindung den Alkylseitenketten gegenüber womöglich in Parastellung einzutreten sucht, seltener in Orthostellung, und dass sie erst, wenn nichts anders möglich, in Metastellung tritt.

Beim Mesitylen ist jede freie Stellung zu einer Methylgruppe Parastellung, beim Pseudocumol ist nur eine Parastellung frei, die zugleich zu einer zweiten Methylgruppe Orthostellung ist.

Es ist desshalb am wahrscheinlichsten, dass diese Stellung besetzt wird (für das durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Pseudocumol entstehende Pseudocumylmethylketon ist diese Constitution von Claus und Schmid nachgewiesen) und dass also das entstandene Keton folgende Constitution haben wird:



Die Erfolge der Condensationsversuche mit dem Pseudocumylphenylketon lassen mich zu der Ansicht kommen, dass die Anhäufung der Seitenketten in dem einen Benzolkern die Ursache der Schwierigkeiten bei der Condensation ist.

Die Elementaranalyse des Pseudocumylmethylketon's von den oben angegebenen Eigenschaften lieferte folgende Zahlen:

0,247 gr Substanz ergaben: 0,782 gr CO_2 = 0,2139 gr C = 86,6 % und 0,1038 gr H_2O = 0,0173 gr H = 7,02 %

Berechnet:	Gefunden:
85,71 % C	86,6 % C
7,14 % H	7,01 % H

Das Resultat dieser Verbrennung lässt auf eine bei der Ketonbildung öfters beobachtete Kohlenwasserstoffbildung schliessen.

Condensationsversuche mit dem Pseudocumylphenylketon.

10 gr dieses Ketones erhitzte ich, genau wie es für das Mesitylphenon beschrieben wurde, mehrere Tage im Sandbad zum Sieden und erhielt ebenfalls eine schwarze harzartige Masse, die ich theils mit Alkohol auskochte, theils der Sublimation unterwarf, wobei ich eine geringe Spur feiner gelber Nadeln und eine gelbe klebrige Masse erhielt.

Die Nadeln zeigten den Schmelzpunkt 194° C. (uncorr.).

Grössere Quantitäten des Ketones lieferten ebenfalls keine bessere Ausbeute, so dass ich die Producte näher nicht untersuchen konnte. Ich krystallisirte die klebrige Masse aus Alkohol um und erhielt ein heller gefärbtes gelbes Pulver, das den Schmelzpunkt 180° C. besass.

Da bis jetzt die Anthracenderivate nur in Blättchen, die Anthrachinonderivate dagegen in Nadeln krystallisirt bekannt sind, unterwarf ich eine Spur des Pulvers der Anthrachinonreaction mit Zinkstaub und alkoholischer Kalilauge, die es ganz deutlich gab.

Es hat hier also wirklich eine Condensation, wenn auch nur in geringem Maasse stattgefunden. Dass sich statt eines Anthracenderivates ein Anthrachinonderivat gebildet hat, lässt sich dadurch erklären, dass beim längeren Erhitzen an der Luft der Sauerstoff der Luft diese Oxydation bewirkt hat.

Der Schmelzpunkt 180° C. schliesst wohl einen Abbau unter Elimination von zwei Methylgruppen, wie ihn Hartmann[1]) beim Paracymylphenylketon constatirt hat, aus, da das erste Rohproduct den Schmelzpunkt 194° C. hatte, beim Reinigen derselbe also herabgedrückt wurde.

Mit allen wasserentziehenden Mitteln hatte ich denselben Misserfolg, wie bei den Versuchen mit Mesitylphenylketon.

Durch rauchende Schwefelsäure tritt auch bei diesem Keton Spaltung ein und es entsteht Benzoësäure und Pseudocumolsulfonsäure. Die Baryumbestimmung des aus der letzteren Säure dargestellten Bariumsalzes ergab: Berechnet für die Formel:

25,07 % Ba. $(C_9 H_{11} SO_3)_2$
Ba: 25,6 %

Aus dem Bariumsalz stellte ich durch Umsetzung mit schwefelsaurem Silber das Silbersalz dar, das in Nadeln, warzenförmig zusammen gewachsen, krystallisirt und sich mit dem von Herrn Pathe[2]) aus der bekannten Pseudocumolsulfonsäure (1. 2. 4. 5.) erhaltenen Salz identisch erwies.

Die oben angedeutete Annahme über die Stellung der Ketongruppe hat hiermit also ihre Bestätigung gefunden.

Reduction des Pseudocumylphenylketones.

Diese wurde ebenfalls mit Zinkstaub und alkoholischer Kalilauge durch mehrtägiges Erwärmen auf dem Wasserbade bewirkt und lieferte das Carbinol

[1]) Berl. Ber. XVIII, p. 1798.
[2]) Freibg. Dissert. 1886.

$C_{16} H_{18} O$, das nach dem Abdunsten des Aethers zu einer braunen klebrigen Masse erstarrte, die, auf dem Filter ausgewaschen, schöne Krystalle vom Schmelzpunkt 50° C. zurückliess.

Sulfonsäure des Pseudocumylphenylketons.

Auch aus diesem Keton wurde durch Eintragen von 10 gr Keton in conc. Schwefelsäure eine Sulfonsäure dargestellt. Das Gemenge der Schwefelsäure und des Ketons wurde bis zur vollständigen Lösung auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Die Lösung wurde mit kohlensaurem Baryt abgesättigt, vom Bariumsulfat abfiltrirt und eingedampft.

Das Bariumsalz der Sulfonsäure wurde nur als weisses Pulver ohne hygroskopische Eigenschaften erhalten.

Bei der Analyse stellte es sich als disulfonsaures Salz heraus. Die Bariumbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,6395 gr Substanz lieferten 0,2913 gr $BaSO_4$ = 0,1712 gr Ba = 26,77 % Ba

Berechnet für $C_{16} H_{14} O(SO_3)_2 Ba$:	Gefunden:
26,39 % Ba	26,77 %

Phenylhydrazinderivat.

Auch dieses Keton lieferte nach der Fischer'schen Vorschrift kein brauchbares Product; dagegen konnte dasselbe aus der essigsauren Lösung erhalten werden.

Dasselbe löst sich leichter in Aether wie sein Isomeres, schmilzt bei 135° C. und ist nur in kleinen kaum erkennbaren Krystallen zu erhalten.

Nitrirungsversuch.

Die Nitrirung wurde unter denselben Bedingungen, wie bei der analogen Mesitylverbindung vorgenommen.

Der Erfolg war auch vollkommen wie dort.

Nach dem Erkalten der Reactionsmasse hatte sich ebenfalls ein Krystallbrei abgeschieden, der, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, ebenfalls zwei verschiedene Producte lieferte; ein in Alkohol unlösliches vom Schmelzpunkt 185° C. und ein in Alkohol lösliches vom Schmelzpunkt 155° C.

Die Analyse des ersten ergab folgende Zahlen:

0,235 gr Substanz lieferte bei 740,5 mm Druck und 21° C. 24 ccm N = 0,0271 gr N.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{13}O(NO_2)_3$:
11,5 % N.	11,7 % N.

Das zweite Product lieferte folgende Daten:

0,255 gr Substanz gaben bei 742 mm Druck und 18° C. 28 ccm = 0,0295 gr N.

Gefunden:	Berechnet:
11,56 %	11,7 %

Es sind also hier ebenfalls zwei isomere Trinitroketone von der Formel $(\overset{1.\ 2.\ 4.}{CH_3})_3\ C_{13}H_4O(NO_2)_3$ deren 18 theoretisch möglich sind, entstanden.

Oxydationsversuche.

Zuerst wurde bei diesen Versuchen auch Kaliumpermanganat in Anwendung gebracht, und zwar auf dieselbe Weise wie beim ersten Keton; indem 100 ccm einer 44 gr im Liter enthaltenden Permanganatlösung zu 10 gr Keton gegeben und dieses Gemenge auf dem Wasserbade mehrere Tage erhitzt wurde, bis Entfärbung eingetreten war. Darauf wurde vom Braunstein abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt.

Nach der Verdunstung der abgehobenen Aetherschicht war eine schwach gelblich gefärbte Säure vom Schmelzpunkt 230° C. zurückgeblieben.

Der Braunstein, dem noch viel unverändertes Keton anhing, wurde wieder in den Kolben zurückgespült, und von Neuem mit 100 ccm Permanganatlösung behandelt, und dies wurde so oft wiederholt, als noch Keton unoxydirt vorhanden war.

Diese Oxydation lieferte, wie bei den früheren Versuchen nur geringe Ausbeuten und dauerte beinahe $^1/_4$ Jahr, bis zur vollständigen Beendigung, wozu 950 ccm Lösung = 42 gr Permanganat verbraucht wurden.

Die verbrauchte Sauerstoffmenge liess ebenfalls die Entstehung einer Tricarbonsäure voraussetzen, doch war das Resultat auch hier kein glattes, wie aus der Untersuchung der bei der Salpetersäureoxydation erhaltenen Producte hervorgeht.

Da diese Oxydation, wie beschrieben, recht langwierig ist, so habe ich sie nicht weiter verfolgt, sondern mich, da ich nach den bisherigen Erfahrungen auch für das Pseudocumylphenylketon durch Anwendung von Salpetersäure raschere und bessere Resultate erwarten konnte, dieser Reaction zugewendet.

Desshalb wurden ebenfalls je 1,5 gr Keton mit

20 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,1 in Röhren eingeschlossen, und diese im Schiessofen mehrere Stunden auf 200° C. erhitzt.

Der Erfolg war ebenfalls sehr gut, und ich bekam sehr gute Ausbeuten derselben bei 230° C. schmelzenden Säure, die auch mit Permanganat entstanden war.

Die anderen Oxydationsmittel, wie Chromsäure in Eisessiglösung, Kaliumdichromat mit verdünnter Schwefelsäure, Kochen mit Salpetersäure gaben sämmtlich keine günstigen Resultate.

Beim Reinigen der Säure stellte sich heraus, dass sich in genügender Menge heissen Wassers die ganze Säure löst, doch ein Theil schon beim Einfiltriren in eine kalte Schale sich sofort ausscheidet, der den Schmelzpunkt 255° C. zeigt.

Das von der bei 255° C. schmelzenden Säure abgesaugte Filtrat lieferte eingedampft eine schwachgelbliche Säure mit dem Schmelzpunkt 243° C., der Rest der Mutterlauge ganz eingedampft ergab endlich eine Säure vom Schmelzpunkt 237° C.

Auch die Fraction vom Schmelzpunkt 243° C. wurde fractionirt mit Silbernitrat gefällt, und die mittlere Fraction gab eine für das Silbersalz einer zweibasischen Säure stimmende Silberbestimmung, nämlich die folgenden Zahlen:

0,0973 gr Substanz lieferten 0,0488 gr Silber.

Berechnet für $C_{16}H_{10}O_5Ag_2$:	Gefunden:
43,37 %	43,88 %

Die Neutralisation mit Baryt ergab auch nur Gemenge von Salzen zwei- und dreibasischer Säure.

Aus der letzten bei 237° schmelzenden Säure war ebenfalls kein einheitliches Silbersalz zu erhalten.

Auch aus der bei 255° C. schmelzenden Säuren wurden durch fractionirtes Fällen mit Silbernitrat die Silbersalze dargestellt, aber es gelang in keiner

Fraction, ein einheitliches Salz nachzuweisen, es waren immer Gemenge von Salzen zwei- und dreibasischer Säuren.

Dagegen schied sich beim Versetzen mit Aetzbarytlösung ein einheitliches saures Baryumsalz der Benzoyltimellithsäure aus, das bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

I. 0,3203 gr Substanz gaben 0,170 gr $BaSO_4$ = 0,00989 gr Ba = 30,87 % Ba.

II. 0,175 gr Substanz gaben 0,0909 gr $BaSO_4$ = 0,0534 gr Ba = 30,51 % Ba.

Berechnet für $C_{16}H_8O_7Ba$:	Gefunden:
30,51 % Ba	I. 30,87 %
	II. 30,51 %

Die Verbrennungen der drei verschieden schmelzenden Fractionen ergaben nur Gemenge von zweibasischen mit dreibasischer Säure.

Näher wurden die Säuren, welche bei der Oxydation des Pseudocumylphenylketons entstehen, nicht untersucht; auch hier ging die Oxydation gleich der Hauptsache nach bis zur Trimellithsäure.

Die Resultate dieses zweiten Theils meiner Arbeit schliessen sich im grossen Ganzen denen des ersten Theiles vollständig an, so dass die dort aufgestellten Behauptungen auch hierfür geltend sind. Hinzuzufügen bleibt nur, dass die Condensationsfähigkeit von der Anhäufung von Seitenketten im Benzolkern abhängig ist.

Vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium der Universität Freiburg auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. *Ad. Claus* ausgeführt.

Für die mir stets in bereitwilligster Weise zu Theil gewordene freundliche Unterstützung sage ich meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. *Ad. Claus*, sowie den Herren Prof. Dr. *Willgerodt* und Privatdocent Dr. *Elbs* meinen herzlichsten Dank.

Freiburg im März 1886.

August Markstahler.